

## XP-002252811

AN - 2001-204991 [21]  
AP - JP19990123468 19990430  
CPY - FUJI-N  
DC - D21 E37 G01  
DR - 1506-U 1520-U 1521-U 1694-U 1966-U  
FS - CPI  
IC - A61K7/00 ; A61K7/02  
MC - D08-B09A E31-P03 E34-E E35 G01-A06 G01-A12  
M3 - [01] A758 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M904 M905 M910 Q254 Q263 Q332 Q333 Q623 R032 R043; R01506-K R01506-M;  
1506-U  
- [02] B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M904 M905 Q254 Q263 Q332 Q333 Q623 R032 R043; R01694-K R01694-M; 1694-U  
- [03] A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M904 M905 M910 Q254 Q263 Q332 Q333 Q623 R032 R043; R01520-K R01520-M;  
1520-U  
- [04] A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M904 M905 M910 Q254 Q263 Q332 Q333 Q623 R032 R043; R01966-K R01966-M;  
1966-U  
- [05] A540 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M904 M905 M910 Q254 Q263 Q332 Q333 Q623 R032 R043; R01521-K R01521-M;  
1521-U  
PA - (FUJI-N) FUJI SHIKISO KK  
PN - JP2000319128 A 20001121 DW200121 A61K7/02 010pp  
PR - JP19990123468 19990430  
XA - C2001-061150  
XIC - A61K-007/00 ; A61K-007/02  
AB - JP2000319128 NOVELTY - In metal oxide coated with modified silica, the  
inner layer of the coated layer is composed of silica and the outer  
layer is composed of modified silica, and the particle is composed of  
secondary particle formed by coagulation of ultra-fine primary  
particle having particle size of 0.1 micro-meter or less.  
- DETAILED DESCRIPTION - In metal oxide coated with modified silica  
wherein surface of zinc oxide, titanium oxide, cerium oxide or  
zirconium oxide is coated with 5 to 100 wt % of silica, 90 wt % or  
more of the coated particles having particle size of 0.1 to 0.9  
micro-meter and average particle size being 0.5 to 5.0 micro-meter,  
the inner layer of the coated layer is composed of silica and the  
outer layer is composed of modified silica, and the particle is  
composed of secondary particle formed by coagulation of ultra-fine  
primary particle having particle size of 0.1 micro-meter or less.  
- INDEPENDENT CLAIMS are also included for:  
- (1) composition containing the particle in cosmetics, paints, adhesive  
agents or resin-molded article;  
- (2) preparation of the particles comprising reacting metal oxide with  
tetraalkoxysilane and then with alkylalkoxysilane in dispersion  
medium.  
- USE - Useful as material for protecting UV-ray in cosmetics, paints,  
etc.  
- (Dwg.0/0)  
CN - R01506-K R01506-M R01694-K R01694-M R01520-K R01520-M R01966-K

R01966-M R01521-K R01521-M  
DRL - 1506-U 1694-U 1520-U 1966-U 1521-U  
IW - METAL OXIDE COATING MODIFIED SILICA PROTECT ULTRAVIOLET RAY COSMETIC  
PAINT  
IKW - METAL OXIDE COATING MODIFIED SILICA PROTECT ULTRAVIOLET RAY COSMETIC  
PAINT  
NC - 001  
OPD - 1999-04-30  
ORD - 2000-11-21  
PAW - (FUJI-N) FUJI SHIKISO KK  
TI - Metal oxide coated with modified silica for protecting UV-ray in  
cosmetics, and paints

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-319128  
(P2000-319128A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
A 6 1 K 7/02		A 6 1 K 7/02	P 4 C 0 8 3
7/00		7/00	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-123468

(22) 出願日 平成11年4月30日 (1999. 4. 30)

(71) 出願人 591075467

富士色素株式会社

兵庫県川西市小花2丁目23-2

(72) 発明者 堂道 剛

奈良県宇陀郡榛原町内牧2274番2号

(72) 発明者 槇田 幸一郎

兵庫県川西市花屋敷1丁目5番17号105

(72) 発明者 坂井 和夫

兵庫県川西市清和台東2丁目1番43号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性シリカ被覆金属酸化物、その製法およびそれを含有する組成物

(57) 【要約】

【課題】紫外線遮蔽効果が高く、光触媒活性がなく、流動性媒体への分散が容易かつ分散物の流動性に優れ、長期分散安定性の被覆金属酸化物粉体とそれを含有する組成物、ならびに前記粉体の製造方法を提供すること。

【解決手段】紫外線遮蔽効果が高く、光触媒活性がなく、流動性媒体への分散が容易かつ分散物の流動性に優れ、長期分散安定性の被覆金属酸化物粉体とそれを含有する組成物、ならびに前記粉体の製造方法を提供すること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、および酸化ジルコニウムからなる群から選ばれた粒子の表面が金属酸化物の5重量%以上100重量%以下のシリカ系物質で被覆され、かつ被覆粒子は90重量%以上が粒径0.1 $\mu$ m以上9.0 $\mu$ m以下、平均粒径が0.5 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m以下の範囲にある表面被覆金属酸化物粒子において、被覆層の内層がシリカであり、外層がアルキル変性シリカであること、ならびに表面被覆金属酸化物粒子が平均粒径0.1 $\mu$ m以下の超微細一次粒子の凝集した二次粒子であることを特徴とする変性シリカ被覆金属酸化物粒子。

【請求項2】 化粧品、塗料、接着剤、樹脂成型品のいずれかに請求項1の変性シリカ被覆金属酸化物粒子を配合したことを特徴とする組成物。

【請求項3】 有機分散媒体中に分散剤を用いて金属酸化物粒子を分散させ、テトラアルコキシシランをこの分散系中でゾルーゲル反応させ、ついでアルキルアルコキシシランをこの分散系中でゾルーゲル反応させることを特徴とする変性シリカ被覆金属酸化物粒子の製造方法。

【請求項4】 請求項3の方法において、分散剤がアクリル酸および/またはメタアクリル酸共重合体のアルカノールアミン塩、N-ビニルピロリドン-N, N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体、N-ビニルピロリドン-N, N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体のジアルキル硫酸塩、N-ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、メチルビニルエーテル-ジアルキルマレエート共重合体からなる群から選ばれた高分子分散剤の一種または一種以上であることを特徴とする請求項3の製造方法。

【請求項5】 請求項3の方法において、反応触媒としてアルカノールアミン類を用いることを特徴とする請求項3の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は金属酸化物粒子を用いる紫外線遮蔽の技術およびその応用分野に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛や、酸化チタンのような金属酸化物の微細粒子は、好ましい紫外線遮蔽能を有しているものの、光触媒活性も有するため化粧品、塗料、接着剤、樹脂成型品等に配合すると、光照射下にそれらの構成成分に作用して分解や変質等の好ましくない現象を誘起する難点があった。本発明者らは、酸化亜鉛の紫外線遮蔽能を保持したまま光触媒活性をなくする方法を探求し、その表面をシリカ層で被覆することで目的を達成できる場合のあることを見出し、それを特願平9-370480号として提案した。すなわち、酸化亜鉛粒子がその表面を酸化亜鉛の5重量%以上100重量%以下のシリカ系物質で被覆され、かつ被覆粒子は90重量%以上

が粒径0.1 $\mu$ m以上9.0 $\mu$ m以下、平均粒径が0.5 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m以下の範囲にある表面被覆酸化亜鉛粒子であること、その粒子を化粧品等に配合した組成物、ならびにシリカ被覆の方法として、有機分散媒体中に分散剤を用いて酸化亜鉛粒子を分散させ、テトラアルコキシシランやアルキルアルコキシシランおよび/またはその低重合体をこの分散系中でゾルーゲル反応させ、粒子を分離後加熱してゲル化反応を完結させ、粉碎して所定のシリカ被覆酸化亜鉛粒子とする製造方法を提案した。

【0003】しかし、上記提案のシリカ被覆酸化亜鉛粒子を種々の物質に配合した組成物の検討結果から、配合組成物の流動可能な状態においてシリカ被覆酸化亜鉛粒子の均一分散性が長期にわたっては必ずしも確保できていないこと、また被覆酸化亜鉛粒子の内部構造により、紫外線遮蔽効果はもとより分散安定性、またとくに化粧品において流動性や触感をはじめとする使用感等々にも影響のあることが判明した。引続き検討した酸化チタン粒子等の場合もまったく同様の状況にあることが判明した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】紫外線遮蔽効果を高く、光触媒活性を封殺したまま配合組成物中での被覆金属酸化物粒子の長期分散安定性、流動性、触感をはじめとする使用感等々を改良すること。酸化亜鉛や、酸化チタンのような金属酸化物の微細粒子は、好ましい紫外線遮蔽能を有しているものの、光触媒活性も有するため化粧品、塗料、接着剤、樹脂成型品等に配合すると、光照射下にそれらの構成成分に作用して分解や変質等の好ましくない現象を誘起する難点があった。本発明者らは、酸化亜鉛の紫外線遮蔽能を保持したまま光触媒活性をなくする方法を探求し、その表面をシリカ層で被覆することで目的を達成できる場合のあることを見出し、それを特願平9-370480号として提案した。すなわち、酸化亜鉛粒子がその表面を酸化亜鉛の5重量%以上100重量%以下のシリカ系物質で被覆され、かつ被覆粒子は90重量%以上が粒径0.1 $\mu$ m以上9.0 $\mu$ m以下、平均粒径が0.5 $\mu$ m以上5.0 $\mu$ m以下の範囲にある表面被覆酸化亜鉛粒子であること、その粒子を化粧品等に配合した組成物、ならびにシリカ被覆の方法として、有機分散媒体中に分散剤を用いて酸化亜鉛粒子を分散させ、テトラアルコキシシランやアルキルアルコキシシランおよび/またはその低重合体をこの分散系中でゾルーゲル反応させ、粒子を分離後加熱してゲル化反応を完結させ、粉碎して所定のシリカ被覆酸化亜鉛粒子とする製造方法を提案した。

## 【0005】

【課題を解決する手段】被覆材料や被覆方法の改良によって課題の解決を目指した。そして被覆層の内層が実質的にシリカであり、外層が実質的にアルキル変性シリカ

であること、ならびに表面被覆金属酸化物粒子が平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微細一次粒子の凝集した二次粒子であることを特徴とする変性シリカ被覆金属酸化物粒子とすれば目的を達成することを見出し本発明に到達した。

【0006】本発明の詳細を以下に説明する。本発明において金属酸化物粒子とは、紫外線遮蔽効果を有する、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムからなる群から選ばれた粒子である。いずれも、鉄、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、バリウム、珪素等、製造時の不純物として、あるいは変性のために添加しないしは表面処理の結果もたらされた1重量%以下のごとき微量の金属等の元素または金属酸化物を含有していても良い。紫外線遮蔽効果を高めるために鉄あるいは酸化鉄をドーパした酸化チタンがその一例である。

【0007】本発明における金属酸化物粒子は、周知のように平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微細一次粒子からなることが紫外線遮蔽効果が高く、また、化粧品その他の用途において肉眼での透明性も高いので好ましい。しかしながら、そのような超微細粒子では製造上や使用上、取扱いに難儀する場合が多い。実用上はそれら超微細一次粒子が平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下の範囲にある凝集した二次粒子であると取扱い上好都合である。この場合一次粒子の大きさが保たれているので、紫外線遮蔽効果は高いままである。このような二次粒子がシリカ系物質で表面被覆されることで、光触媒活性を封殺したまま配合組成物中で安定に分散すれば、各種用途に有効に利用されるのである。これを実現する技術を、本発明者らは前記先願において提案した。しかし、その後の検討において、かかる表面被覆粒子が疎水性液状媒体あるいはそれを含む媒体中に分散して使用されるとき、より高度な分散安定性が望まれる場合があることや、またとくに粉体状あるいは液状の化粧品においてざらざらしてのびがないという触感や使用感での不満を与える場合があり、その場合には大抵被覆粉体の吸油量が大で化粧料の製造時油成分と被覆粉体とを混合するときの流動性が悪く混練しにくいし、紫外線遮蔽効果をより高めるための被覆粉体の増量が出来ないといった難点があることなど、より高度な改良を要する点が見つかった。

【0008】上記の難点を改良すべく検討した結果、金属酸化物粒子のシリカ系物質での表面被覆において、外層をアルキル変性シリカ被覆、内層をシリカ被覆とすることで本発明の目的を達することを見出し、本発明に到達したのである。被覆の全層あるいは外層がシリカでは前述の分散と流動性や使用感において、全層がアルキル変性シリカの被覆では光触媒活性の封殺が不十分で不満足な場合がある。また、全層がシリカ被覆とアルキル変性シリカ被覆の中間的な組成に対応する、部分アルキル変性シリカ被覆では光触媒活性の封殺も前述の分散と流

動性や使用感においても不十分で不満足な場合のあることが判明した。

【0009】以上のことから本発明の特徴のひとつは、当該金属酸化物粒子が内層をシリカ被覆、外層をアルキル変性シリカ被覆の2層によって表面被覆されていることである。このような被覆は、例えば、金属酸化物粒子が分散している液状媒体中でテトラアルコキシシランのゾルーゲル反応を行ってシリカ層を形成し、ついでアルキル変性アルコキシシランのゾルーゲル反応を行うことによってアルキル変性シリカ層を形成することで実現可能である。被覆量はシリカ層とアルキル変性シリカ層が重量比で20～80：80～20の割合で、もとの金属酸化物粒子の5重量%以上100重量%以下の範囲であれば、本発明の目的を達成できる。被覆量が少ないと効果がより少なくなるし、被覆量が過大では効果が飽和して無意味である。種々の用途で確実に本発明の目的を達成するには、被覆量が20重量%以上60重量%以下の範囲が好適である。シリカ層とアルキル変性シリカ層は、その効果に相異なる部分があるので、上記範囲内で用途に応じてその割合を選ばばよい。

【0010】本発明の被覆粒子を製造する方法のひとつとして、ゾルーゲル反応の応用が可能である。ゾルーゲル反応はその出発原料の種類や反応方法の工夫で種々の製品を生み出すことが可能である。それらの基本原理や応用例は、作花済夫著「ゾルーゲル法の科学」(1988年7月5日刊行、アグネ承風社発行)に総括的に記されている。本発明で応用するテトラアルコキシシランのゾルーゲル反応は、水の存在する液状媒体中アルコキシシランが加水分解して $\text{Si}-\text{OH}$ 基が生成するとともに、それが縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基を形成する。縮合反応の中間段階において反応物はゾル状となり、さらに縮合が進むと $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基の分率が増して固体ゲルすなわちシリカになる。ゾル状態において、系中に粉体粒子が併存すると、その表面特性やゾルーゲル反応の進行速度が適当な場合に、ゾルは粉体表面に吸着し、そこでゲル化が進行する。ゾルの粉体表面への吸着が起これなければ、粉体の表面被覆はできないし、ゲル化反応が速すぎてゲルが吸着する過程が実現できない場合も表面被覆は実質的に不可能である。本発明の金属酸化物粒子の表面は、幸いなことにゾルを吸着しゲルが沈積するのに適している。従って、金属酸化物粒子の分散状態とゾルーゲル反応の速度を適正に選ぶことができれば、本発明の目的を達成することが可能になる。アルキル変性アルコキシシラン $\text{R}'_{\text{x}}\text{Si}(\text{OR})_{4-\text{x}}$ ；もアルキル基 $\text{R}'$ の数 $\text{x}$ が2未満の場合は上記と同様の過程をたどり、アルキル変性シリカを形成する。

【0011】本発明の製造方法で内層被覆の出発物質として使用されるテトラアルコキシシランは、下記一般式で表される化合物である。

$\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ ; ただし、RはC1～3アルキルである。

上式のRはメチル、エチル、プロピル、イソプロピルであるが、これがより高級のアルキルの場合でも実施可能であるが反応性が低くなり不適である。上式で規定されるテトラアルコキシシラン、その低重合体を含有していても、またすべてが低重合体であっても良い。RがC1～3アルキルのいずれでも良いが、強いていえば反応速度が中庸で被覆がより均一に行えるよう制御し易いエチルの場合、すなわち、テトラエトキシシランが好適である。しかし、C1～3アルキルに際だった差があるのではない。

【0012】本発明の製造方法で外層被覆の出発物質として使用されるアルキル変性アルコキシシランは、下記一般式で表される化合物である。

$\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ ;  $x=1, 2, 3$ ; RとR'は同一あるいは異なるC1～3アルキルである。

上式の化合物において、xは1であるが、これにxが2である化合物が混合していて全体の平均値が2未満である場合を含む。また一部またはすべてがそれらの低重合体である場合も含む。RやR'がより高級のアルキルである場合は前項同様の理由で不適当である。なお、R'が各種のパーフルオロ基である場合も実施可能であるが、本発明の目的からは経済性に不利であるし過剰品質に相当する。

【0013】本発明では、金属酸化物粒子の被覆方法としてゾルーゲル反応を応用するが、出発物質であるテトラアルコキシシランやアルキル変性アルコキシシランを溶解して均一な被覆が可能のように、反応媒体として水と水溶性有機溶剤の混合物を使用する。一方、金属酸化物粒子は不溶性であるため、これは良好な分散状態に保たなければ均一な被覆ができない。一次粒子の多数が凝集した粗大粒子を被覆しても光触媒活性の封殺が不満足なレベルにしかならないし、粉体としての適性に欠ける。金属酸化物粒子は使用前には一次粒子の多数が凝集した粗大な二次粒子を多く含むので、これを分散剤存在下にゾルーゲル反応媒体として使用可能な媒体中にて粉碎して分散させる必要がある。ゾルーゲル反応の進行に伴い分散した二次粒子は被覆されつつゾルーゲル反応による不可避的な結合も起こるので、反応に供する粒子は当初サブミクロンの粒径で分散していることが好ましい。分散剤は少なくともゾルーゲル反応終了までは前記不可避的な結合以外の金属酸化物粒子自体の凝集や沈降を起こさない分散能力を有するものでなければならない。しかもゾルーゲル反応を過度に加速したり抑制したりすることのない物質であることが必要である。分散剤がこのような性能を満たすとき、被覆粒子はその90重量%以上が粒径0.1 μm以上9.0 μm以下、平均粒径が0.5 μm以上5.0 μm以下の範囲にある二次粒

子となりうるのである。

【0014】上述の観点から本発明に有効な分散剤を探索したところ、アクリル酸および/またはメタアクリル酸を共重合したアクリル系重合体のアルカノールアミン塩、N-ビニルピロリドン-N, N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体、N-ビニルピロリドン-N, N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体のジアルキル硫酸塩、N-ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、メチルビニルエーテル-ジアルキルマレエート共重合体からなる群から選ばれた高分子分散剤の一種または一種以上が有効であることを見出した。酸性やアルカリ性の強い物質はゾルーゲル反応を過度に加速したり完結させない等のため不適当であるし、中性でも本発明の系ではポリビニルアルコールやエチルセルロースは分散力が発揮できない。界面活性剤として知られ分散力もありそうな化合物、例えば、ポリオキシエチレンの各種誘導体では、有効な物質を見出せなかった。分散剤は被覆対象の無機粉体の種類や分散媒体である被覆反応媒体の組成により異なるが、無機粉体の重量に対して大略、0.5重量%以上30重量%以下の範囲で使用すれば目的を達成しうる。被覆反応に供する無機粉体の分散に当たっては、当該分野で公知の湿式分散法が適用できる。

【0015】前項の分散剤探求の過程で判明したことであるが、本発明の方法では反応媒体として水と水溶性有機溶剤の混合物を使用するが、水溶性有機溶剤としてメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族一価アルコールが分散剤の分散能力を十分に発揮させ、しかも被覆粒子の粒度や触感が良好なので好ましい溶剤である。テトラヒドロフランや脂肪族ケトン類等の水溶性有機溶剤も使用可能であるが、前記アルコールの場合に比較して分散力が弱く被覆粒子の性状態も劣る。よって、本発明の方法の特徴は、特定の分散剤の使用と水溶性有機溶剤との組合せにある。水の使用量は、被覆反応に用いるアルコキシシラン類のすべてのアルコキシ基を加水分解するのに要する量以上が必須で、分散剤存在下に水溶性有機溶剤と相俟って無機粉体の適度な分散状態を確保し、円滑な反応が進行するような量を使用する。概していえば加水分解に必要な理論量の1.5倍から15倍重量の範囲が適当である。水溶性有機溶剤の使用量は、分散剤存在下に水と相俟って無機粉体の適度な分散状態を確保し、円滑な反応が進行するような量で、概していえば無機粉体に対して1.0倍から15倍重量の範囲で使用する。しかし、水と水溶性有機溶剤の合計使用量は無機粉体3倍から20重量倍の範囲内が好ましい。これら使用する水や水溶性有機溶剤の一部を選んで前記の分散媒体とすることが可能である。

【0016】本発明の方法におけるゾルーゲル反応では触媒を使用する。反応触媒として各種の酸や塩基が知られている。しかし、塩酸や酢酸のごとき酸触媒では粉体

の表面被覆は可能であるが、緻密な被覆ができないためか光触媒活性の封殺が不十分であるし、原料アルコキシシランの反応率の到達度が不十分であり、しかも外層被覆のアルキル変性アルコキシシランのゾルーゲル反応においては反応促進効果も低くて被覆処理の経済性に難点がある。塩基性触媒でも水酸化カリウムやアンモニアのごとき塩基では、触媒活性が高すぎて、ゾルーゲル反応の中間物質であるゾルの多くが粉体を被覆する以前にそれ自体でゲル化してしまい、生成物は期待よりも被覆量の少ない被覆粉体とシリカや変性シリカのゲルの混合物となり不適当である。脂肪族アミン類はアンモニアの場合程顕著ではないが、ゾル自体のゲル化が起こり、原料アルコキシシランの表面被覆への転化率が悪い。これら塩基性触媒の濃度を低くして転化率の改善を試みたが、満足すべき改善は達成できず、反応速度の低下が目立つのみであった。このような難点を回避できる触媒を探索した結果、本発明の表面被覆方法においては、下記一般式で表されるアルカノールアミン類が有効適切な触媒であることを見出した。

$$R<_{SUB>x</SUB>}; N(R'OH)<_{SUB>x</SUB>};$$
 し、Rは水素かアルキル、R'はアルキレン、xは1, 2, 3のいずれかである。

本発明の方法では、水と水溶性有機溶剤とくに低級脂肪族アルコールとの混合液を反応媒体とするので、アルカノールアミンは反応媒体に均一溶解し、かつ適度の触媒活性を有するものを選んで使用する。反応媒体における水と水溶性有機溶剤の混合比や上式中のxの値により異なるが、上式のアルキルやアルキレンが炭素数4以上になると、溶解性も触媒活性も低下するので不適当である。したがって、Rは水素か炭素数1～3のアルキル、R'は炭素数1～3のアルキレンの中から選んで使用するのがよい。xの値が1, 2, 3、すなわち、モノー、ジー、トリアルカノールアミンのいずれの場合も実施可能であり、それらの反応加速性に差があるものの使用量の選択で本発明の目的とする被覆ができる。すなわち、制御可能で適度に速やかなゾルーゲル反応が進行し、ゾルの全量が粉体表面の被覆ゲルとなしうるのである。また、これら触媒は内層被覆にも外層被覆にもともに有効であり、両過程に共通して使用することが可能である。これらの点が先述の水酸化カリウムやアンモニアあるいは脂肪族アミン類のごとき塩基の場合との大いなる相違点であった。

【0017】本発明の方法におけるゾルーゲル反応の触媒として好適に使用可能なアルカノールアミンとして、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、ジエチルモノエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、ジメチルモノプロパノールアミン、モノエチルジ

ロパノールアミン等々がその例として挙げられ、とくにジエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等は触媒の優れた被覆粉体がえられるので好適である。触媒の使用量は、被覆反応の制御のしやすさや生成した被覆粉体の触感等々の観点から使用するアルコキシシラン類全体の重量に対して5重量%以上30重量%以下の範囲であるのが好ましく、10重量%以上25重量%以下の範囲はとくに好適である。

【0018】本発明における無機粉体の内層被覆に際しては、先ず水と水溶性有機溶剤の混合液の一部に無機粉体と分散剤を添加し、公知の方法を適用して無機粉体を適度の粒度にまで粉碎しつつ分散させることで、無機粉体の分散液を調製する。分散媒体の液はゾルーゲル反応の媒体と同一組成割合であるのが便利であるが必ずしもその必要はなく分散に適した組成割合でも良い。反応容器の水と水溶性有機溶剤の混合液にテトラアルコキシシランと無機粉体の分散液を攪拌下に添加し混合する。触媒を添加し攪拌を続けるとテトラアルコキシシランの加水分解と縮合が進み、ゾルの生成とともに系の粘度が上昇する。ここに至るまでの段階では反応温度を10～30℃の常温とすることが好ましい。被覆に関与しないゲルの生成を避けるためである。無機粉体の分散液は当初ではなくゾル生成の段階で添加してもよい。ついでゲル化反応加速のために昇温し60～90℃での還流加熱を続けると反応中間体は無機粉体粒子表面に沈積しつつゲル化反応が進行し、系の粘度が低下する。かくして内層被覆の終了した反応系にそのままアルキル変性アルコキシシランを添加すると、アルキル変性アルコキシシランの加水分解と縮合が起こり、ゲルの形成を経て無機粉体粒子の被覆内層表面上に沈積しつつゲル化反応が進行して外層被覆反応が終了する。外層被覆反応の前半は常温で行う内層被覆の前半と異なり常温以上の温度でも可能である。反応生成物を分別し、水と水溶性有機溶剤の混合液やそれらの単体で残留の触媒や分散剤を洗濯し、120～160℃程度の加熱乾燥を行い、ついでビンミルやアトマイザ等の装置を用いて軽く粉碎すると本発明の目的とする被覆粉体が得られる。被覆粉体でのアルコキシシラン類の反応収量は、それらがシリカや変性シリカに転化したとする計算値とほぼ一致する。おそらく、未反応端である-OHや-OR基の存在や残留分散剤の痕跡量の寄与であろうが、多くの場合収量は計算値の0～4%過剰量である。これらを高温の焼成にて低減することも想定されるが、そのような温度では外層の変性シリカの変質が避けられそうにないので、焼成の必要はない。

【0019】本発明の被覆粒子の特徴は、以下の例から明らかになろう。すなわち、常温で液状のステアリン酸に酸化亜鉛の粉体を投入して攪拌すると、両者が直ちに反応して金属石鹸となり固化してしまうが、本発明の二

層被覆した酸化亜鉛粉体ではそれが抑制されるのである。二層被覆の被覆重量に等しいシリカあるいはアルキル変性シリカでの単層被覆を行った場合、抑制効果はあるが本発明の二層被覆には到底及ばない。また、染料を含有する塗膜は光とくに紫外光照射下に染料の退色が進行するので、その改善のために紫外線遮蔽能を有する酸化亜鉛や酸化チタンを塗膜中に併存させると、酸化亜鉛や酸化チタンの光触媒活性のため染料の退色は期待とは逆に加速されてしまうが、本発明の被覆した酸化亜鉛粉体や同酸化チタン粉体の場合においては染料の退色は抑制される。いずれの場合も被覆量が少ないと効果は少ないし、被覆量が適度あるいはそれ以上で効果は歴然である。さらに、本発明の二層被覆酸化亜鉛粉体や同酸化チタンを媒体中に分散させるときに、単純な単層被覆の場合よりも、より容易に均一分散が達成できることと、分散媒体が液状で分散後も液状である場合に均一分散がより長期に亘って安定に維持されること、流動性に優れること、また液状あるいは粉状化粧料において化粧料ののびが良い、被覆粒子によるざらざら感がない等の良好な触感や使用感がえられること等において顕著に現れる。

【0020】本発明の被覆金属酸化物粉体は、紫外線遮蔽効果が高く、光触媒活性が封殺されており、流動性媒体への分散が容易であり、配合物が液状であるときに流動性に優れているので、その特性を活用するため、前記化粧料への適用をはじめ、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂やそれらの共重合体樹脂で例示される各種樹脂成型品への適用、それらの樹脂または低重合度品を用いる塗料や接着剤への適用が可能であり、しかもそれらが染料、顔料、有機紫外線吸収剤および可塑剤等の添加剤を含有する場合も適用可能である。

【0021】以下に実施例を挙げて本発明の詳細をより具体的に説明する。実施例や比較例における部はすべて重量部である。被覆粉体の二次粒子の粒径は、粉体を流動パラフィンに分散しレーザ回折式粒度分布測定装置にて測定した。分散安定性の評価は、疎水性液体に粉体を分散して透明容器に密閉し、常温で静置して時間とともに粉体の沈降が起こるか否かを目視判定する常温分散安定性試験と、50℃の恒温乾燥器内に1日静置したのち常温に1日静置の繰返しサイクルを継続して沈降の有無を目視判定する加速分散安定性試験によった。

【0022】

【実施例1】一次粒子の平均粒径が35nmである超微細酸化亜鉛の凝集粉体240部を、分散剤であるアクリル酸変性アクリル樹脂のイソプロパノールアミン塩（中和度75%）の40.0%エタノール溶液96部、および媒体であるイソプロパノールと水の等重量混合液464部とともにビーズミルに仕込み、酸化亜鉛粉体を粉砕しながら分散させた。液の滴下装置、還流冷却器、

攪拌器、および外部加熱装置を有する反応器に、テトラエトキシシラン177部とイソプロパノール140部を仕込み、室温攪拌下に前記の酸化亜鉛分散液の400部を、10分間かけて滴下し、暫く攪拌を続けて均一な分散液とした。ついで、ジエタノールアミン36部と水200部からなる触媒液を室温攪拌下に30分間かけて滴下し、さらに40分攪拌を続ける間に系の粘度が上昇し、シランのゾル化が進行した。外部加熱により反応温度を高めて80℃に保った。30分の間にゾルが酸化亜鉛粉末に吸着しつつゲル化し、系の粘度が低下した。モノメチルトリメトキシシラン33部とイソプロパノール20部からなる反応試剤を添加し、80℃にて60分間攪拌を継続すると、系の粘度が途中で高まった後再度低下したので反応を終了した。反応物は冷却後分別し、水洗して溶媒、分散剤、触媒を取り除いた。120℃での乾燥後被覆粉体の収量は188.0部であった。これはシラン類の全量がシリカおよびメチル変性シリカに転化して酸化亜鉛を被覆したと仮定したときの重量186.3部に実質的に等しい。したがって、計算上被覆粉体の組成は、酸化亜鉛64.5重量%、シリカ27.0重量%、メチル変性シリカ8.5重量%で、被覆層の割合は35.5重量%である。得られた被覆粉体を衝撃式粉砕機を使用して20秒間粉砕した。粉砕後の被覆粉体粒径は0.5から8μmの間に分布し、平均粒径は2.5μmであった。電子顕微鏡観察の結果、これらは粒径30～50nmの元の一次粒子の凝集体である二次粒子の被覆物であった。

【0023】

【比較例1】実施例1と同様に、ただしモノメチルトリメトキシシランでの外層被覆をせず、内層被覆反応のみテトラエトキシシランを増量してゾルゲル反応を行った。被覆は定量的であり、酸化亜鉛65.0重量%、シリカ35.0重量%のシリカ被覆酸化亜鉛をえた。粉砕後の粒度と粒度分布も実施例1の場合と同等であった。

【0024】

【比較例2】実施例1と同様に、ただしテトラエトキシシランでの内層被覆をせずに、内層被覆の反応条件でモノメチルトリメトキシシランを増量してゾルゲル反応を行った。被覆は定量的であり、酸化亜鉛66.0重量%、メチル変性シリカ34.0重量%のメチル変性シリカ被覆酸化亜鉛をえた。粉砕後の粒度と粒度分布も実施例1の場合と同等であった。

【0025】

【実施例2】実施例1でえられた粉砕済み被覆酸化亜鉛粉末1.15部を、ひまし油100部中にホモミキサで分散し、0.1mm厚石英セルにいれて紫外分光光度計で紫外線透過率を測定したところ、波長375nmにおける吸光度は1.0でスケールアウトしていた。

【0026】



【比較例3】 比較例1および比較例2でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉末を用いて実施例2と同様の試験を行ったところ同様の結果をえた。なお、被覆しない元の酸化亜鉛粉末の場合は吸光度が0.54であった。被覆しない酸化亜鉛で吸光度が低いのは、ホモキサで十分な分散ができなかったためである。

【0027】

【実施例3】 実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛の3部をオレイン酸10部に投入して攪拌した。48時間後もオレイン酸は液状態を保っていた。

【0028】

【比較例4】 実施例2と比較のために、比較例1でえられた粉碎済みのシリカ単独被覆酸化亜鉛を用いて、実施例3と同様に実験したところ10時間後にオレイン酸が凝固した。また比較例2でえられた粉碎済みのメチル変性シリカ単独被覆酸化亜鉛の場合は1時間後にオレイン酸が凝固した。因みに被覆しない酸化亜鉛の場合は投入直後に凝固してしまった。

【0029】

【実施例4】 アクリルクリアラッカー100部に、染料のオイルレッド6Bを0.6部溶解し、さらに実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛を5部添加分散した塗料を調製し、10mil厚でブリキ板に塗装した。これを2日間屋外で日光暴露したのち、染料の退色度を判定するため測定した色差( $\Delta E$ )は0.40であった。

【0030】

【比較例5】 実施例4と比較のために、被覆しない元の酸化亜鉛で実施例4と同様に実験した場合の色差は5.98であり、染料は顕著に退色していた。因みに被覆酸化亜鉛を添加しない染料のみの場合の色差は0.45であった。

【0031】

【実施例5】 流動パラフィン100部にジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤であるパルソールAを0.5部溶解し、さらに実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛を1部添加分散したのち、低圧水銀灯で1時間照射した。ついで被覆酸化亜鉛を高遠心分離器で除き、上澄み液の紫外線吸収スペクトルを観測したところ、波長340nmにおける吸光度は、対象の未照射の場合と等しかった。

【0032】

【比較例6】 実施例5と比較のために、被覆しない元の酸化亜鉛を用いる実施例5と同様の実験では、吸光度が未照射の場合より60%低下し、パルソールAの大半が分解していた。

【0033】

【実施例6】 実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体を水面上に散布すると沈降することなく浮遊した。1週間後も浮遊したままであった。

【0034】

【比較例7】 実施例6と比較のために、比較例1でえられた粉碎済みのシリカ単独被覆酸化亜鉛粉体について実施例6と同様の実験をしたところ、粉体は沈降した。比較例2でえられた粉碎済みのメチル変性シリカ単独被覆酸化亜鉛粉体は沈降せずに浮遊した。被覆しない元の酸化亜鉛粉体は沈降した。

【0035】

【実施例7】 実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体の3部を、ひまし油、流動パラフィン、スクワランの各10部と混練してペーストとした。いずれのペーストも流動性に優れ、ペーストに浸漬した棒をペースト上に取り上げると連続した糸を曳くようにさらさらと自然流下した。当粉体がこれら疎水性物質と馴染みの良いものであることが判った。

【0036】

【比較例8】 実施例7と比較のために、比較例2でえられた粉碎済みのメチル変性シリカ単独被覆酸化亜鉛粉体で実施例7と同様の実験を行ったところ、実施例7と同等の挙動を示したが、比較例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体および被覆しない元の酸化亜鉛粉体では、いずれの場合も連続した糸を曳くようにはならず、塊状に断裂してボテボテとした感じで落下し流動性がなかった。

【0037】

【実施例8】 実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体の3部を、ひまし油と流動パラフィンの各100部にホモキサを用いて別々に分散し、その両者をそれぞれ3ヶ月間の常温分散安定性試験と8サイクルの加速分散安定性試験に供した。いずれも良好な分散状態を保ち、粉体の沈降や凝集は認められなかった。

【0038】

【比較例9】 実施例8と比較のために、比較例2でえられた粉碎済みのメチル変性シリカ単独被覆酸化亜鉛粉体で実施例8と同様の実験を行ったところ、粉体は実施例8と同等の挙動を示したが、比較例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体の場合、常温分散安定性試験では1ヶ月前後で、加速分散安定性試験では4サイクル終了時に粉体の一部が沈降し透明な上澄み液の薄い層が認められた。被覆しない元の酸化亜鉛粉体では、いずれの場合も常温分散安定性試験で2日目に、加速分散安定性試験では1サイクル終了時に粉体の凝集沈降が確実となり、以後さらに悪化した。

【0039】

【実施例9】 本発明の被覆粉体を用いて、O/W乳化型ファンデーションを以下の配合で作成した。すなわち配合は、粉体として実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体5.6部、タルク3.0部、ベンガラ0.5部を、水相としてベントナイト0.5部、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン0.9部、トリエタノールアミン1.0部、プロピレングリコール10.0

部、精製水56.4部、油相としてステアリン酸3.0部、イソヘキサデシルアルコール7.0部、モノステアリン酸グリセリン2.0部、液状ラノリン2.0部、流動パラフィン8.0部、防腐剤0.05部、香料0.05部とした。作成手順は、まずベントナイトをプロピレングリコールに分散し、これに精製水、ついで残りの水性成分を順次加えつつ70℃でホモキサにて水相を均一混合し、これに予め混合した粉体成分を攪拌下に添加分散させた。このとき被覆酸化亜鉛粉体は容易にしかも速やかに分散した。さらに、油相を熱時添加し乳化分散させ、冷却後香料を添加した。えられたファンデーションは化粧に際して滑沢性や触感が良く、透明感のある良い仕上がりを見せ、紫外線遮蔽効果も高かった。また加速分散安定性試験に供したところ、45サイクル後も相分離や被覆酸化亜鉛粉体の沈降や凝集は認められなかった。

#### 【0040】

【比較例10】 実施例9と比較のために、比較例1でえられた粉砕済みのシリカ単独被覆酸化亜鉛粉体を用いて実施例9と同様の実験をした。実施例9の場合に比較して、粉体成分を添加分散させるときに均一分散に至るホモキサでの攪拌時間が50%余分に掛かったし、えられた化粧料は化粧に際して少しざらつく感じがするし、のびの点で今一步の改良の必要なものであった。加速分散安定性試験で45サイクル後にも被覆酸化亜鉛粉体の沈降や凝集は認められなかった。

#### 【0041】

【実施例10】 実施例1でえられた粉砕済み被覆酸化亜鉛粉体45.0部、タルク44.9部、デンプン2.0部、ステアリン酸マグネシウム3.0部、流動パラフィン3.0部、ミリスチン酸イソプロピル2.0部、防腐剤0.05部、香料0.05部を均一混合し、粉砕後篩で粗粒を除外し、中皿に圧縮成型した。えられたパウダーファンデーションは化粧に際して滑沢性や触感が良く、透明感のある良い仕上がりを見せ、紫外線遮蔽効果も高かった。

#### 【0042】

【比較例11】 実施例10と比較のために、比較例1でえられた粉砕済みのシリカ単独被覆酸化亜鉛粉体を用いて実施例10と同様の実験をした。えられた化粧料は化粧に際して少しざらつく感じがすることと、のびの点で実施例10の場合より劣っていた。

#### 【0043】

【実施例11】 ポリスチレン樹脂ペレット100部と実施例1でえられた粉砕済み被覆酸化亜鉛粉体2部を混合し、溶融押出機でストランド状に押出成型した。ストランドを薄片に切り観察したところ、粉体はストランド内に均一に分散していた。

#### 【0044】

【比較例12】 実施例11と比較のために、比較例1

でえられた粉砕済みのシリカ単独被覆酸化亜鉛粉体を用いて実施例11と同様の実験をしたところ、粉体はストランド内に概ね均一に分散してしているものの、ところどころに10 $\mu$ mを越える粉体粒子が認められた。また、被覆しない元の酸化亜鉛粉体を用いた場合は、分散不良で10 $\mu$ mを越える粉体粒子が多々あり、しかもストランドの押出し方向において粉体量が変動していた。

#### 【0045】

【実施例12】 一次粒子の平均粒径が35nmである超微細酸化亜鉛の凝集粉体240部を、分散剤N-ビニルピロリドン-N、N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート共重合体の35.0%エタノール溶液96部、および媒体であるイソプロパノールと水の等重量混合液464部とともにビーズミルに仕込み、酸化亜鉛粉体を粉砕しながら分散させた。反応器にテトラエトキシシラン177部とイソプロパノール140部を仕込み、室温攪拌下に前記の酸化亜鉛分散液の400部を、10分間かけて滴下し、暫く攪拌を続けて均一な分散液とした。ついで、モノエタノールアミン36部と水200部からなる触媒液を室温攪拌下に30分間かけて滴下し、さらに40分攪拌を続けてゾル化を進行させた。外部加熱により反応温度を80℃に高めて30分間ゾルをゲル化させた。モノメチルトリメトキシシラン33部とイソプロパノール20部からなる反応試剤を添加し、80℃にて60分間攪拌を継続し、ゾルーゲル反応を行った。反応物は冷却後濾別し、水洗して溶媒、分散剤、触媒を取り除いた。120℃での乾燥後被覆粉体の収量は189.5部であった。これはシラン類の全量がシリカおよびメチル変性シリカに転化して酸化亜鉛を被覆したと仮定したときの重量186.3部に実質的に等しい。したがって、計算上被覆粉体の組成は、酸化亜鉛64.5重量%、シリカ27.0重量%、メチル変性シリカ8.5重量%で、被覆層の割合は35.5重量%である。得られた被覆粉体を衝撃式粉砕機にて20秒間粉砕した。粉砕後の被覆粉体粒径は0.5から8 $\mu$ mの間に分布し、平均粒径は2.8 $\mu$ mであった。電子顕微鏡観察の結果、これらは粒径30~50nmの元の一次粒子の凝集体である二次粒子の被覆物であった。えられた粉砕済み被覆酸化亜鉛粉体を用いて、実施例2の紫外線遮蔽試験、実施例3のオレイン酸固化試験、実施例4の塗膜染料の退色試験、実施例6の水面散布浮遊試験、実施例7のペースト流動性試験、実施例8の油中分散安定性試験、実施例9の乳化型ファンデーション試作試験、実施例10のパウダーファンデーション試作試験、実施例11の樹脂溶融混練押出試験の各試験と同等の試験を行ったところ、実施例1でえられた粉砕済み被覆酸化亜鉛粉体の場合と同様の好ましい結果をえた。

#### 【0046】

【実施例13】 一次粒子の平均粒径が35nmである超微細酸化亜鉛の凝集粉体240部を、分散剤ポリビニ

ルブチラルの15.0%エタノール溶液96部、および媒体であるエタノールと水の等重量混合液464部とともにビーズミルに仕込み、酸化亜鉛粉体を粉碎しながら分散させた。反応器にテトラエトキシシラン169.5部とイソプロパノール140部を仕込み、室温攪拌下に前記の酸化亜鉛分散液の400部を、10分間かけて滴下し、暫く攪拌を続けて均一な分散液とした。ついで、ジエタノールアミン36部と水200部からなる触媒液を室温攪拌下に30分間かけて滴下し、さらに40分攪拌を続けてゾル化を進行させた。外部加熱により反応温度を高めて30分間ゾルをゲル化させた。モノメチルトリメトキシシラン31.6部とエタノール20部からなる反応試剤を添加し、さらに60分間攪拌を継続してゾル-ゲル反応を行った。反応物は冷却後濾別し、エタノールや水で洗浄して溶媒、分散剤、触媒を取り除いた。120℃での乾燥後被覆粉体の収量は182.5部であった。これはシラン類の全量がシリカおよびメチル変性シリカに転化して酸化亜鉛を被覆したと仮定したときの重量181.8部に実質的に等しい。被覆粉体の組成は、酸化亜鉛66.0重量%、シリカ25.9重量%、メチル変性シリカ8.1重量%で、被覆層の割合は34.0重量%である。えられた被覆粉体を衝撃式粉碎機で20秒間粉碎した。粉碎後の被覆粉体粒径は0.5から8 $\mu$ mの間に分布し、平均粒径は2.5 $\mu$ mであった。電子顕微鏡観察の結果、これらは粒径30~50nmの元の一次粒子の凝集体である二次粒子の被覆物であった。えられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体を用いて、実施例2の紫外線遮蔽試験、実施例3のオレイン酸固化試験、実施例4の塗膜染料の退色試験、実施例6の水面散布浮遊試験、実施例7のペースト流動性試験、実施例8の油中分散安定性試験、実施例9の乳化型ファンデーション試作試験、実施例10のパウダーファンデーション試作試験、実施例11の樹脂溶融混練押出試験の各試験と同等の試験を行ったところ、実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体の場合と同様の好ましい結果をえた。

【0047】

【比較例13】 分散剤の種類をアクリル酸共重合アクリル樹脂のNa塩に換えて実施例1の方法を繰返した。ゾル-ゲル反応時に酸化亜鉛粒子の凝集が進行し、また一部被覆に関与しないシリカゲルが生成した。粉碎後も粗大粒子のためざらざらした触感の粉体であり、オレイン酸固化試験ではオレイン酸が2~3分で凝固した。

【0048】

【比較例14】 触媒の種類をジエタノールアミンからアンモニアに換え、28%アンモニア水10.4部を200部の水で希釈して用いて実施例1の方法を繰返した。反応後濾紙に目詰まりが起り、反応物の濾別がで

きなかった。蒸発乾固してえられた固形分を観察すると酸化亜鉛粒子とシリカゲル類粒子の混在していることが判った。この粉体でのオレイン酸固化試験ではオレイン酸が1分以内に凝固した。

【0049】

【比較例15】 触媒の種類をトリエチルアミンに換えて実施例1の方法を繰返した。えられた粉体を観察するとシリカゲル類粒子の混在していることが判った。この粉体でのオレイン酸固化試験ではオレイン酸が5~6分で凝固した。

【0050】

【実施例16】 実施例1における超微粒子酸化亜鉛を平均粒径40nmの超微粒子酸化チタンに換えて実施例1の方法を繰返した。ゾル-ゲル反応は定量的に進行し、酸化チタン64.5重量%、シリカ27.0重量%、メチル変性シリカ8.5重量%で、被覆層の割合は35.5重量%である。えられた被覆粉体を衝撃式粉碎機で20秒間粉碎した。粉碎後の被覆粉体粒径は0.5から8 $\mu$ mの間に分布し、平均粒径は2.8 $\mu$ mであった。電子顕微鏡観察の結果、これらは粒径30~50nmの元の一次粒子の凝集体である二次粒子の被覆物であった。えられた粉碎済み被覆酸化チタン粉体を用いて、実施例4の塗膜染料の退色試験、実施例6の水面散布浮遊試験、実施例7のペースト流動性試験、実施例8の油中分散安定性試験、実施例9の乳化型ファンデーション試作試験、実施例10のパウダーファンデーション試作試験、実施例11の樹脂溶融混練押出試験の各試験と同等の試験を行ったところ、実施例1でえられた粉碎済み被覆酸化亜鉛粉体の場合と同様の好ましい結果をえた。また、上記の各試験に対応する比較試験の結果は、単層被覆酸化チタン粉末は単層被覆酸化亜鉛粉体の、被覆しない酸化チタンは被覆しない酸化亜鉛の場合と同様の劣った結果をえた。

【0051】

【実施例17】 実施例16における超微粒子酸化チタンを、微量の鉄を含有させることで紫外線遮蔽効果を一層高めた平均粒径40nmの鉄含有超微粒子酸化チタンに換えて実施例16の方法を繰返した。ゾル-ゲル反応の進行もえられた粉体の性状も、紫外線遮蔽効果が高いこと以外実施例16の場合と同等であった。

【発明の効果】 本発明の被覆金属酸化物粉体は、紫外線遮蔽効果が高く、光触媒活性が封殺されており、流動性媒体への分散が容易であり、分散した液は流動性に優れ、しかも長期分散安定性を有しているので、化粧品、塗料、接着剤、樹脂成型品等に適用して有用である。また、本発明の方法によると前記の性能を同時に満たす有用な被覆金属酸化物粉体を製造することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月19日(1999.11.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 有機分散媒体中に分散剤を用いて金属酸化物粒子を分散させ、テトラアルコキシシランをこの分散系中でゾルーゲル反応させ、ついでアルキルアルコキシシランをこの分散系中でゾルーゲル反応させることを特徴とする請求項1に記載の変性シリカ被覆顔料粒子の製造方法。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AA122 AB052 AB171 AB172  
AB212 AB232 AB241 AB442  
AC022 AC092 AC122 AC242  
AC252 AC352 AC392 AC442  
AC541 AC542 AC911 AC912  
AD022 AD071 AD091 AD092  
AD111 AD112 AD242 AD512  
BB23 BB25 BB26 CC12 CC19  
DD17 DD33 EE01 EE06 EE07  
EE17 FF01